I.

Über Isomerieerscheinungen bei Hypophosphiten.

II.

Zur Kenntnis der Phosphine.

INAUGURAL-DISSERTATION
VERFASST UND DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG
ZUR
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
VORGELEGT
AM 10. MÄRZ 1903
VON

GEORG SCHICK
AUS
SCHURZ IN ÖSTERR.

WÜRZBURG.
C. J. BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.
1903.

MEINEN TEUREN ELTERN

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. *A. Hantzsch* im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. A. Hantzsch

sage ich für seine gütige Unterstützung bei der Ausarbeitung des mir überlassenen Themas, sowie für das mir bewiesene Wohlwollen den herzlichsten Dank.

Zu grossem Danke bin ich ferner

Herrn Professor Beckenkamp

verpflichtet, welcher die Güte hatte die krystallographischen Messungen auszuführen.

I.

Über Isomerieerscheinungen bei Hypophosphiten.

Allgemeiner Teil.

Während in der organischen Chemie zahlreiche Struktur-Isomerieen bekannt sind, fehlte bis jetzt die sichere Kenntnis solcher in der anorganischen Chemie. Vor Kurzem wurden nun im hiesigen Laboratorium eigentümliche Verschiedenheiten an Phosphiten beobachtet, die möglicherweise auf Strukturisomerie zurückzuführen sein könnten. *L. Lendle*[1]) stellte zwei verschiedene Formen dieser Salze dar, die sich namentlich durch verschiedene Reduktionsgeschwindigkeiten unterscheiden. Am eingehendsten wurde diese Erscheinung an den Bariumsalzen untersucht.

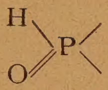
Bei der Darstellung von Bariumphosphit aus einer Lösung von phosphoriger Säure und konzentrirter Barythydratlösung bei 0^0, beobachtete *L. Lendle*,

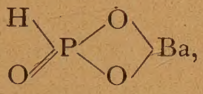
---

[1]) L. Lendle, Inaug.-Dissert. Würzburg 1902.

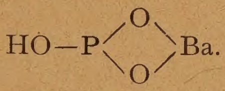
dass das sich sofort ausscheidende Salz wesentlich andere Eigenschaften hat, als das aus dem Filtrat durch Erhitzen erhaltene. Während nämlich das bei 0^0 ausgeschiedene krystallwasserhaltige Salz beim Übergiesung mit einer Lösung von Silbernitrat, sei es in Wasser, Alkohol oder Benzonitril sehr rasch durch Abscheidung von metallischem Silber missfarbig (braun bis schwarz) wurde, blieb das bei 100^0 gefällte wasserfreie Salz viel länger weiss und wurde erst „allmählich grau, dann schwarz". Es reduzirt also das bei 100^0 gefällte Salz viel langsamer, als das bei 0^0 erhaltene.

Die Annahme, dass die beiden Salze in verschiedener Korngrösse vorliegen, wird dadurch entkräftet, dass die Salze auch bei feinster Pulverisirung dasselbe Verhalten zeigen; der wichtigste Gegenbeweis liegt aber in der Thatsache, dass die Verschiedenheit der beiden Salze auch in wässriger Lösung bestehen bleibt, indem die Lösung des in der Kälte ausgefallenen Salzes unter gleichen Bedingungen (Konzentration, Temperatur, Zeit) eine bedeutend grössere Silbermenge reduzirte, als die Lösung des in der Hitze dargestellten Salzes. *L. Lendle* bezeichnet daher ersteres als das „aktive", letzteres als das „inaktive" Salz. Nachdem auch der Einwand, dass das aktive Salz einen beschleunigend wirkenden Katalysator, das inaktive einen ebensolchen Verzögerer als konstanten Begleiter mit sich führe, widerlegt worden war, blieb nur die Annahme übrig, dass es sich hier um Strukturisomere handeln müsse. Da aldehydartige Verbindungen sich durch ihre Reduktionsfähigkeit von Silber-

lösungen auszeichnen, besitzt darnach das aktive Salz die Aldogruppe  und die Constitution:



das inaktive Salz dagegen die Enolgruppe $HO-P<$, beziehungsweise die Constitution:



Es lag nahe auch die unterphosphorige Säure in dieser Richtung zu untersuchen und es war zu erwarten, dass sich die Verhältnisse um so günstiger gestalten würden, als die unterphosphorige Säure einbasisch, somit die Bildung von Dimetallbindungen bei der Darstellung ausgeschlossen ist; weiters sind die Hypophosphite in Wasser löslicher, als die entsprechenden Phosphite. Wie im Folgenden gezeigt werden wird, sind auch bei den Salzen der unterphosphorigen Säure ganz ähnliche Verschiedenheiten nachgewiesen worden, wie bei den Salzen der phosphorigen Säure. In Übereinstimmung mit *L. Lendle* soll auch hier das eine als das „aktive," das andere als das „inaktive" bezeichnet werden, obgleich streng genommen nur von einem stärker und schwächer reduzirend wirkenden Salz, zu sprechen ist.

Die Verschiedenheiten konnten an mehreren neutralen Hypophosphiten von der allgemeinen Formel $Me(H_2PO_2)$ nachgewiesen werden; namentlich bei denen der alkalischen Erden. In vorliegender Arbeit ist in erster Linie das Verhalten der Barium-

hypophosphite untersucht, und soll an diesen die Isomerieerscheinung näher besprochen werden.

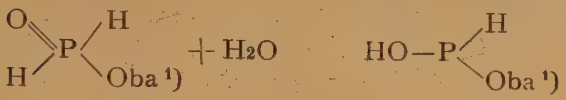
Überlässt man eine Lösung des käuflichen Bariumhypophosphits[1]), oder des selbst bereiteten Salzes bei gewöhnlicher Temperatur der Krystallisation, so erhält man schön ausgebildete monokline, wasserhaltige Krystalle von der Formel $Ba(PH_2O_2)_2 + H_2O$. Bei 150^0 verlieren sie das Krystallwasser und zersetzen sich bei höherem Erhitzen unter Gelbfärbung und Entwicklung von Phosphorwasserstoff. Dieses Salz ist nach seinem Verhalten gegen Silber- und Brom-Lösung als das „aktivere" zu bezeichnen, gegenüber dem Salz, welches man erhält, wenn man eine Lösung des käuflichen Hypophosphits auf dem Wasserbade zur Trockene eindampft. Dieses Salz ist krystallwasserfrei und so mikrokrystallinisch, dass eine optische Untersuchung nicht durchführbar war, wiewohl doch mit einer Änderung der chemischen Eigenschaften, auch eine solche der krystallographischen verbunden sein dürfte. Mit Brom- und Silberlösung reagirt dieses Salz viel träger, und kann daher als das „inaktivere" bezeichnet werden.

Nachdem durch wiederholtes Umkrystallisiren die grösste Reinheit der Salze verbürgt ist, wird man auch hier die auffallenden Verschiedenheiten im Verhalten der Salze mit einer Verschiedenheit der Struktur in Beziehung zu bringen haben, und zwar aus den früher angeführten Gründen folgende Formeln annehmen:

---

[1]) Das von der chemischen Fabrik E. Merk bezogene Präparat war nicht so rein, dass entschieden werden konnte, ob in demselben aktives oder inaktives Salz vorliegt.

Aktives Aldo-Salz   Inaktives Enol-Salz.



Allerdings sind die Bedingungen einer Isomerie in den obigen Formeln nicht vollständig erfüllt, weil das aktive Salz krystallwasserhaltig, das inaktive dagegen krystallwasserfrei ist. Jedoch wird der Einwand, dass der Krystallwassergehalt die grössere Reaktionsfähigkeit des aktiven Salzes bedingt, hinfällig durch die Thatsache, dass auch ein wasserfreies aktives Salz dieselbe Verschiedenheit von seinem Isomeren zeigt. Fällt man nämlich eine Lösung des aktiven Salzes mit Alkohol, so erhält man ein wasserfreies Salz, das aber in seinen übrigen Eigenschaften vollständig dem „aktiven" Salz mit einem Molekül Wasser entspricht.

Ein weiterer Gegenbeweis gegen die Annahme, dass der Wassergehalt einen Einfluss auf die Reduktionsgeschwindigkeit besitze, auf den wohl das Hauptgewicht gelegt werden muss, ist der, dass die Verschiedenheiten der beiden Salze auch in wässriger Lösung bestehen bleiben. Vergleicht man eine Lösung des aktiven Salzes mit der des inaktiven Salzes, wobei möglichst genau die gleichen Bedingungen, nämlich Konzentration, Temperatur und Zeit eingehalten wurden, so wurde bei allen Versuchen — es wurden deren ungefähr 100 ausgeführt — konstatiert, dass bei Behandlung mit Silberlösung das

[1]) ba = $^1/_2$ Ba.

aktive Salz mehr Silber reduzirte und sich bei Behandlung mit Bromwasser rascher oxydirte, als das inaktive.

Bei der grossen Beständigkeit der Bariumhypophosphite, welche durch den Luftsauerstoff nicht im Geringsten angegriffen werden, muss es auffallend erscheinen, dass bei der Einwirkung von Silberlösung, das zu den Versuchen verwendete Wasser einen nicht zu übersehenden Einfluss ausübt. *S. F. Bigelow*[1]) und *S. W. Young*[2]) haben bei Versuchen über die katalytischen Wirkungen auf die Geschwindigkeit der Oxydation des Natriumsulfits gefunden, dass Versuche, welche unter sonst gleichen Bedingungen, mit verschiedenem Wasser ausgeführt wurden, wesentlich verschiedene Resultate liefern. Wiewohl die Geschwindigkeit, mit der die Hypophosphite oxydirt werden, der des Natriumsulfits weit nachsteht, zeigten sich doch auch bei den Hypophosphiten ähnliche, obgleich viel weniger frappante Einflüsse von Verunreinigungen des Wassers auf die Reduktionsgeschwindigkeit, sodass die Reduktionsgeschwindigkeiten von aktivem und inaktivem Salze nur dann verglichen werden dürfen, wenn sie unter sonst gleichen Bedingungen, mit ein und demselben Wasser bestimmt werden.

Die Umwandlung der beiden Salze ineinander gelingt in glatter Weise, wie es wohl von anorganischen Strukturisomeren zu erwarten war; wenn *L. Lendle* bei den Bariumphosphiten die gegenteilige Beobachtung machte, so muss dies wohl auf die

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. XXVI, 1898.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 24, 297, 1902.

Schwerlöslichkeit derselben zurückgeführt werden, welche ja überhaupt die Untersuchung in wässrigen Lösungen sehr erschwerte. Günstiger liegen die Verhältnisse bei den Hypophosphiten. Erhitzt man eine Lösung des aktiven Salzes zum Kochen, so behält es seine Aktivität bei, ebenso wie das inaktive Salz bei 0^0 seine relative Inaktivität nicht merklich verändert. Die Lösungen der beiden Salze zeigten sich selbst, nachdem sie ungefähr drei Wochen wohl verschlossen aufbewahrt worden waren, in ihrem Verhalten gegen Silberlösung ebenso aktiv, beziehungsweise inaktiv, wie vorher. Diese sehr auffällige Erscheinung ist wohl nur durch äusserst geringe, nicht mehr wahrnehmbare Umwandlungsgeschwindigkeiten der beiden Formen, bezw. der unbeständigeren in die beständigere zu erklären.

Dampft man dagegen eine Lösung des aktiven Salzes zur Trockene ein, so erhält man das inaktive Salz; aus dem Umstande, dass die Umwandlung beim blossen Erhitzen nicht eintritt, ist wohl zu schliessen, dass in Lösung das hydratisirte Salz, beziehungsweise dessen hydratisches Anion (PO_2H_2) oder $(PO_3H_4)'$ vorhanden ist und dass dieses, solange es gelöst ist, sich nicht anhydratisirt. Hiermit kann auch in Einklang gebracht werden, dass das aktive Salz im festen Zustande beim Erhitzen auf 150^0, bei welcher Temperatur es sein Krystallwasser verliert, sich spontan in das inaktive umwandelt. Die umgekehrte Umwandlung des festen inaktiven Salzes in das aktive ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht gelungen, wohl wieder nur in Folge der äusserst geringen Umwandlungsgeschwindigkeit; dagegen

lässt es sich in einfacher Weise in das aktive überführen, wenn man eine Lösung desselben bei gewöhnlicher Temperatur der Krystallisation überlässt, wobei sich alle fraktionirten Krystallisationen gleichwertig verhalten. Die von *L. Lendle* gemachte Beobachtung, dass sich das inaktive Bariumphosphit in wässriger Lösung beim Durchleiten eines Wechselstromes in das aktive Salz umlagert, konnte bei dem Bariumhypophosphit nicht bestätigt werden. Selbst nach längerem Durchleiten konnte nicht die geringste Zunahme des Reduktionsvermögens konstatiert werden.

Dieselben Verhältnisse, wie sie an dem Bariumsalze des Näheren erläutert wurden, zeigt auch das Calciumsalz. Auch bei diesem kann das in der Kälte bereitete als das „aktivere", das in der Wärme dargestellte als das „inaktivere" bezeichnet werden. Beide Salze sind krystallwasserfrei, das aktive krystallisirt monoklin, das inaktive ist mikrokrystallinisch. Beide verhalten sich aber gegen Silbernitrat in festem und gelöstem Zustande ähnlich, wie die beiden Bariumsalze, was deshalb hervorzuheben ist, weil hier diese Verschiedenheit nicht in Zusammenhang mit dem Wassergehalt gebracht werden kann, somit auch bei den Bariumsalzen nicht dadurch bedingt sein wird. Von einer näheren Untersuchung wurde ebenso, wie bei den Magnesium- und Natriumsalzen Abstand genommen, weil die Verhältnisse bei den Bariumsalzen zur Genüge klar gelegt erscheinen. Lithium-, Kalium-, Rubidium-, Thalliumhypophosphite wurden ebenfalls dargestellt, erwiesen sich aber zur Untersuchung nicht geeignet, weil sie zer-

fliesslich sind. Cobalt-, Nickel-, Zinksalze wurden nur zur krystallographischen Untersuchung hergestellt.

Zum Schluss mag noch eine beim zufälligen Erhitzen der Bariumsalze gemachte Beobachtung angeführt werden. Darnach wurde das aktive Salz bei niederer Temperatur zersetzt, als das inaktive. Das Verhalten der beiden Bariumsalze bei höherer Temperatur wurde zwar unter den verschiedensten Bedingungen eingehend untersucht, doch darf dem Umstande, dass das aktive Salz rascher zerfällt, wohl keine grössere Bedeutung zugesprochen werden, weil dies auf der durch den Verlust des Krystallwassers bedingten Porosität beruhen dürfte. Bei dem krystallwasserfreien Calciumsalze konnte das Verhalten nicht studiert werden, weil dessen Zersetzungstemperatur sehr hoch liegt.

Experimenteller Teil.

Massanalytische Bestimmung von Hypophosphiten.

Bei der Notwendigkeit sehr häufig den Gehalt von Lösungen an unterphosphoriger Säure zu bestimmen, war eine gewichtsanalytische Methode, bei der die Säure zunächst zu Phosphorsäure hätte oxydirt, und dann als phosphorsaures Ammoniakmagnesium gefällt werden müssen, zu umständlich; auch die volumetrische Bestimmung der Phosphorsäure mit Uranacetat war zu mühevoll und wurde nur bisweilen zur Kontrolle angewendet. Wegen der starken reduzirenden Wirkung der unterphosphorigen Säure lag es nahe, diese massanalytisch mit einer eingestellten Lösung einer oxydirenden Substanz zu bestimmen. So führten schon *L. Lendle*, sowie *Miolatti* und *Mascetti*[1]) gute volumetrische Bestimmungen der phosphorigen Säure und ihrer Salze mit Brom- und Jodlösung aus; da hierbei die Oxydation so rasch vor sich geht, dass sie zeitlich kaum mehr verfolgt werden kann, so wurde bei der sauerstoffärmeren unterphosphorigen Säure eigentlich ein noch schnellerer Verlauf erwartet; dennoch zeigte

[1]) Gaz. chim. 32, 122.

sich gerade das Gegenteil. Wurde bei der Titration mit Jod ebenso verfahren, wie es von *L. Lendle* bei den Phosphiten geschehen war, so zeigte sich, dass Jodlösung kaum und selbst Bromwasser nur so langsam einwirkt, dass selbst bei Anwendung eines Überschusses von Bromwasser, beispielsweise nach 5 Minuten noch eine nicht unerhebliche Menge des Hypophosphits nicht oxydirt war.

Doch verläuft die Oxydation mit anderen Medien noch langsamer. So z. B. hatte eine Chlorkalklösung nach 20 Minuten erst etwa $^1/_7$ der vorhandenen Säuremenge oxydirt. Ebenso ungünstige Resultate wurden bei Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumpermanganat, sowohl in neutraler, als auch in saurer oder alkalischer Lösung erzielt, so dass die Bestimmung mit Bromwasser doch noch die relativ günstigste ist.

Titration mit Brom.

Man bereitet ein 2–3 %iges Bromwasser, das sich nahezu unverändert mehrere Tage hält, aber trotzdem vor jeder Versuchsreihe eingestellt werden soll; statt das Bromwasser aus einer Bürette zufliessen zu lassen, ist es günstiger, dies mit einer Pipette zu thun, namentlich bei Zusatz grösserer Quantitäten. Man bringt zweckmässig die Pipetten mit einer Saugflasche in Verbindung, in der sich eine Jodkaliumlösung zur Absorption der in geringer Menge entweichenden Bromdämpfe befindet, die bei der Berechnung natürlich in Abzug gebracht werden. Bei der Bestimmung der unterphosphorigen Säure verfährt man folgendermassen: Das Hypophos-

phit wird in eine, mit Glasstöpsel verschliessbare Flasche hineingewogen, in Wasser gelöst, mit Natriumbicarbonat alkalisiert und in der oben beschriebenen Weise mit einem Überschusse von Bromwasser versetzt. Man lässt ungefähr 10 Minuten in dem verschlossenen Gefässe stehen, und bestimmt dann das unverbrauchte Brom nach Zusatz von Jodkaliumlösung mit Natriumthiosulfat in üblicher Weise.

Analyse:

Angew. Menge	Brom-verbrauch	(H_2PO_2)	
$Ba(PH_2O_2)_2 + H_2O$		gef.	ber.
0.1463	0.3310	45.94 %	45.61 %
0.1352	0.3040	45.71 %	

Beschreibung der beiden Barium-Hypophosphite.

Die Schwerlöslichkeit des Bariumhydroxydes, von dem sich bei 16° nur eine 5 %ige wässrige Lösung herstellen lässt, macht die Darstellung grössere Mengen des Salzes unbequem; deshalb wurde ein käufliches Präparat verwendet, aus dem die beiden Modifikationen dargestellt wurden.

Das sogenannte „aktive“ Salz erhält man einfach durch langsame Auskrystallisation aus der wässrigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Es krystallisirt nach Beobachtungen von *J. Beckenkamp* monoklin und ist identisch mit dem von *Rammels-*

berg[1]) beschriebenen. Es enthält 1 Molekül Krystallwasser, das es bei 150° vollständig verliert; wird es auf ungefähr 200° erhitzt, so zersetzt es sich unter Gelbfärbung und Entwicklung von Phosphorwasserstoff.

Das sogenannte „inaktive" Salz erhält man beim Eindampfen einer wässrigen Lösung des käuflichen Hypophosphits, zweckmässig in der Platinschale auf dem Wasserbade, und nachheriges Trocknen bei 100°. Es bildet undeutliche Krusten, so dass eine krystallographische Untersuchung nicht vorgenommen werden konnte und enthält kein Krystallwasser. Die Analysen der beiden lufttrockenen Salze, wobei Barium als Sulfat gefällt, die unterphosphorige Säure mit Bromwasser titrirt wurde, ergaben folgende Resultate:

„Aktives" Bariumhypophosphit.

Für $Ba(PH_2O_2)_2 + H_2O$	Berechnet	Gefunden
H_2O	6.31 %	6.30 %
		6.28 %
Ba	48.07 %	48.19 %
PH_2O_2	45.61 %	45.94 %
		45.75 %.

„Inaktives" Bariumhypophosphit.

Für $Ba(PH_2O_2)_2$	Berechnet	Gefunden
Ba	51.31 %	50.99 %
		51.20 %
PH_2O_2	48.61 %	48.52 %
		48.42 %.

---

[1]) Monatsb. der Berl. Akad. 1872, 414.

Löslichkeitsbestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, dass das Salz mit einem grossen Überschuss von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Stunden in der Schüttelmaschine geschüttelt wurde. Nachdem die Lösung filtrirt worden war, wurde in aliquoten Teilen des Filtrates, durch Abdampfen in einer Platinschale, die Menge des gelösten Salzes bestimmt. Es ergab sich hiebei, dass sowohl das aktive, als auch das inaktive Salz die gleiche Löslichkeit —, nämlich von 17,5 gr in 100 gr Wasser bei 18° — haben.

Ebenso zeigen die beiden Salze die gleiche Leitfähigkeit. Es ergab sich für v_{32} für

aktives Salz	$\mu = 83.6$
inaktives Salz	$\mu = 82.0.$

Auch die Leitfähigkeit der aus den beiden Salzen erhaltenen unterphosphorigen Säure war die gleiche. Zur Untersuchung derselben wurden die Lösungen der beiden Salze mit der berechneten Menge Schwefelsäure im Leitfähigkeitsgefässe zersetzt; auch sonst war keine Verschiedenheit der Säuren zu erkennen, so dass sich die beiden Salze chemisch nur durch ihr verschieden starkes Reduktionsvermögen unterscheiden.

Vergleichsbestimmungen des Reduktionsvermögens der beiden Salze.

A. In fester Form.

Die beiden Bariumsalze wurden gut zerrieben und dann durch ein gleichmaschiges, feines Netz gebeutelt, um so eine möglichst gleiche Oberfläche

bei Beiden zu schaffen. Gleichmolekulare Mengen, nämlich 0,2135 gr des aktiven, 0,2 gr des inaktiven Salzes wurden mit 20 ccm einer methylalkoholischen Silbernitrat-Lösung überschüttet, 4 Minuten stehen gelassen, dann aliquote Teile herauspipettirt und die unveränderte Silbermenge durch Titration mit n/20 Rhodanammonlösung bestimmt.

	Aktives Salz	Inaktives Salz
Anfangsgehalt an Silber	0.0414	0.0414
Endgehalt an Silber	0.0193	0.0272
Reduzirtes Silber in %	53.28	34.32

B. In wässriger Lösung.

1. Verhalten gegen Bromwasser.

Wie oben ausgeführt wurde, verläuft die Oxydation der unterphosphorigen Säure mit Bromwasser hinlänglich langsam, um zeitlich verfolgt werden zu können. Es wurden daher in dieser Richtung Versuche angestellt, welche zeigten, dass das aktive Salz rascher oxydirt wird, als das inaktive. Äquimolekulare Mengen der beiden Salze wurden in Wasser gelöst, bei gleicher Temperatur mit Bromwasser versetzt, und die Oxydation nach gleichen Zeiten durch Zusatz von überschüssiger Jodkaliumlösung gehemmt. 100 ccm der Lösungen enthielten 0.0227 PH_2O_2. Diese wurden mit 50 ccm Brom-

wasser versetzt, und nach 5 Minuten das verbrauchte Brom bestimmt.

	Aktives Salz	Inaktives Salz
Bromverbrauch	0.1053	0.09984
Entsprechende Menge an PH_2O_2	0.0213	0.0202
Oxydirte Menge des PH_2O_2 in %	93.83	88.99

Über den Einfluss der Temperatur gibt folgender Versuch Aufschluss: von je 5 ccm n/20 Lösung, welche mit je 30 ccm Bromwasser, enthaltend 0.0555 Brom, versetzt wurden, hatten sich an PH_2O_2 oxydirt:

Zeit	Temperatur	Aktives Salz	Inaktives Salz
1 Minute	2^0	12.34 %	10.92 %
1 „	20^0	46.23 %	45.23 %

Analog wurden je 10 ccm einer n/20 Lösung mit je 30 ccm Bromwasser, 0.096 Brom enthaltend, bei 18^0 versetzt. Nach 2 Minuten wurde der Überschuss an Brom bestimmt. Dennoch hatte sich oxydirt

vom aktiven Salz 49.01 %
„ inaktiven „ 47.50 %.

Die bei der Oxydation frei werdende Bromwasserstoffsäure hat abgesehen davon, dass sie auf beide Salze wohl gleichartig wirken wird, nur einen sehr geringen verzögernden Einfluss, denn nachdem

— zur Rückdrängung der H-Jonen — der einen Probe etwas Natriumacetat zugesetzt worden war, hatten sich in dieser 23.39 % PH_2O_2 oxydirt, während bei dem Porallelversuch ohne Natriumacetat die oxydirte Menge an PH_2O_2 21.97 %, also nur 1.42 % weniger, betrug.

Die im Vorhergehenden ausgeführten Versuche zeigen, dass unter den verschiedensten Bedingungen das kalt bereitete Salz durch Bromwasser stets etwas rascher oxydirt wird, als das bei 100° ausgefallene. Da jedoch die Oxydation mit Bromwasser verhältnismässig rasch vor sich geht, so wurde die langsamer verlaufende Reduktion von Silberlösung genauer untersucht.

2. Verhalten gegen Silberlösung.

Zum genauen Vergleich des Verhaltens der beiden Bariumhypophosphite gegenüber Silberlösung wurden zwei Methoden angewendet. Nach der einen wird das ausgeschiedene Silber filtrirt, in Salpetersäure gelöst und mit n/20 Rhodanammonlösung bestimmt. Zur Kontrolle kann in derselben Weise im Filtrat das unveränderte Silber bestimmt werden. Nach der zweiten Methode wird die Reduktion durch Ausfällen des unveränderten Silbers mit Chlornatrium plötzlich unterbrochen, und im Filtrat vom Chlorsilber die unveränderte unterphosphorige Säure mit Bromwasser bestimmt. Die erste Methode, die der Kürze wegen als die „direkte“ bezeichnet werden soll, hat zwar den Vorteil, dass sie rasch ausgeführt werden kann; dafür aber den Nachteil, dass sich das in fein verteiltem Zustande

ausgeschiedene Silber nur schwer filtriren lässt, und die Reduktion im Filtrat natürlich weiter fortschreitet. Die zweite Methode, die als „indirekte“ bezeichnet sei, nimmt zwar mehr Zeit in Anspruch, ist aber genauer, zumal das in der Lösung suspendirte Chlorsilber, wie besonders festgestellt wurde, nicht weiter oxydirend wirkt.

a) Die Reduktion durch Silbernitratlösung.

Um die Reduktionsgeschwindigkeit der beiden Salze annähernd quantitativ zu bestimmen, wurden ohne Berücksichtigung der Temperatur, je 0.05 gr in 20 ccm Wasser gelöst mit 10 ccm n/10 Silbernitratlösung versetzt, und nach 10 Minuten nach der indirekten Methode untersucht. Trotzdem hierbei der Säuregehalt des inaktiven Salzes grösser war, als der des aktiven, weil es ja krystallwasserfrei ist, zeigte es doch eine geringere Reduktionsfähigkeit als dieses.

	Aktives Salz	Inaktives Salz
In 0,05 gr berechnet PH_2O_2	0.0228	0.0243
Bromverbrauch	0.0699	0.0935
oxydirtes PH_2O_2	0.0142	0.019
oder in %	37.77	21.76

Da bei der Einwirkung von Silbernitrat Salpetersäure frei wird, und diese die unterphosphorig-

sauren Salze nach *Rammelsberg*[1]) langsam zu Phosphaten umwandelt, wurde in der Folge stets Silberacetat verwendet, bei dem die Oxydation durch sekundäre Einflüsse ausgeschlossen war.

b) Reduktion durch Silberacetatlösung.

Je 0.1 gr der Salze wurden in 10 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm Silberacetatlösung versetzt. Nach 3 Stunden langer Einwirkung bei derselben (aber nicht absolut constanten) Temperatur wurde der Reaktionsverlauf vermittelst der indirekten Methode bestimmt; hierbei zeigte sich auch hier, dass das inaktive Salz langsamer reduzirend wirkte, wiewohl der angewandten Menge von 0.1 gr ein grösserer Säuregehalt entspricht, weil es ja krystallwasserfrei ist.

	Aktives Salz	Inaktives Salz
Für 0.1 gr berechnet PH_2O_2	0.0456	0.0489
Bromverbrauch	0.010	0.0654
oxydirte PH_2O_2 in %	95.55	73.0

Der folgende Versuch ist mit gleichmolekularen Mengen ausgeführt. Je 30 ccm n/10 Lösung der beiden Salze wurden mit 40 ccm Silberacetatlösung, enthaltend 0.1164 Ag versetzt und ergaben bei 22°, nach 3 Stunden vermittelst der direkten Methode bestimmt:

[1]) Berl. Ber. V, 492.

	Aktives Salz	Inaktives Salz
Reduzirtes Silber	0.0248	0.0227
in $^0/_0$	21.34	19.41

Bei einem weiteren Versuche wurden 10 ccm einer $^n/_{20}$ Lösung mit 10 ccm Silberacetatlösung versetzt und die Einwirkung schon nach 30 Minuten unterbrochen. Die Bestimmung nach der direkten Methode ergab:

Für die aktive Salzlösung 53.75 $^0/_0$ reduzirtes Silber
„ „ inaktive „ 44.88 $^0/_0$ „ „

Auffallend war nach den obigen Versuchen, dass die Differenz der Wirksamkeit zwischen dem aktiven und inaktiven Salz bald grösser, bald kleiner war, und wiewohl es sich in erster Linie nur darum handelte, die Reduktionsgeschwindigkeit des einen Salzes gegenüber der des anderen festzustellen, wurde doch der Ursache dieser Veränderlichkeit nachgeforscht; dieselbe wurde endlich in der grösseren, beziehungsweise geringeren Reinheit des üblichen „destillirten“ Wassers gefunden. Als gleichmolekulare Mengen des aktiven und inaktiven Salzes in gewöhnlichem, destillirten Wasser von verschiedener Herkunft gelöst wurden, ergaben sich wesentlich verschiedene Werte.

Je 5 ccm $^n/_{10}$ Lösung der Salze wurden mit 10 ccm Silberacetatlösung (0.0216 Ag) bei 20° versetzt und nach 30 Minuten das ausgeschiedene Silber nach der direkten Methode bestimmt. Im Verhältnis

zu dem Anfangsgehalt an Silber hatten sich infolge der Reduktion ausgeschieden:

aus aktiver Salzlösung:	aus inaktiver Salzlösung:
17.12 % Ag	12.50 % Ag
25.00 % „	14.65 % „
27.50 % „	20.00 % „
23.84 % „	17.59 % „

Der Einwand, dass etwa die direkte Bestimmungsmethode an den nicht übereinstimmenden Resultaten Schuld trage, wurde dadurch entkräftet, dass bei den beiden folgenden Versuchen die Bestimmung mittelst der indirekten Methode ausgeführt wurde, wobei jedoch die erhaltenen Werte ebensowenig übereinstimmten. Die Bedingungen waren dieselben, wie bei den vorangehenden Versuchen, die folgenden Zahlen geben aber die oxydirte Menge an PH_2O_2 an.

Aktives Salz	Inaktives Salz
7.10 %	5.55 %
10.73 %	8.32 %.

Es blieb somit nur die Möglichkeit, dass das verwendete Wasser an den Differenzen zwischen den einzelnen Versuchen Schuld trage, weshalb sowohl die Lösung der Salze, als auch jene des Silberacetats mit reinstem, für Leitfähigkeitsbestimmungen verwendeten Wasser hergestellt wurden. Erst dann ergaben sich unter den gleichen Bedingungen, unter denen die voranstehenden Versuche ausgeführt wurden, gut übereinstimmende Resultate. Die angeführten Werte beziehen sich auf die im Verhältnis zum Anfangsgehalt an Silber, reduzirte Silbermenge und

rühren von unabhängig von einander bereiteten Lösungen her.

Aktives Salz	Inaktives Salz
42.50 %	30.00 %
41.25 %	30.00 %.

Überführung des aktiven Salzes in das inaktive Salz.

Wird eine Lösung des activen Salzes zum Kochen erhitzt und nach dem Abkühlen auf ihre Reduktionsfähigkeit geprüft, so ist dieselbe unverändert geblieben. 10 ccm n/20 Lösung des aktiven Salzes wurden mit 10 ccm Silberacetatlösung bei 22°, 30 Minuten lang stehen gelassen, und das ausgeschiedene, metallische Silber bestimmt. Hiernach waren 55.75 % des gesammten Silbers reduzirt worden. Eine vorher aufgekochte und dann wieder erkaltete Lösung des aktiven Salzes reduzirte unter ganz gleichen Bedingungen 58.6 % Silber. Während also die Überführung in wässriger Lösung nicht möglich ist, gelingt dieselbe nicht nur, wie schon oben ausgeführt wurde, durch Eindampfen einer Lösung des aktiven Salzes bei 100°, sondern auch in fester Form, wenn man das aktive Salz bis zum vollständigen Verlust des Krystallwassers auf 150° erhitzt. Man erhält so ein amorphes Pulver, das zufolge der Analyse keine Oxydation erfahren hat, also reines Hypophosphit $(H_2PO_2)_2Ba$ ist.

Ba: berechnet 51.31 %; gefunden 51.08 %.

Dass dieses Salz das inaktive Salz darstellt, wird durch seine geringe Reduktionsfähigkeit gegenüber Silberacetat bewiesen. Je 5 ccm einer n/10 Lösung

wurden bei 20^0 mit 10 ccm Silberacetatlösung versetzt, und 30 Minuten der Einwirkung überlassen. Die durch Reduktion nach dieser Zeit ausgeschiedene Silbermenge betrug:

Aktives Salz	Aktives Salz bei 150^0 entwässert
42.50 %	30.00 %
41.25 %	28.05 %.

Das entwässerte Salz ist also von genau derselben geringen Reduktionsfähigkeit, wie das aus heisser, wässriger Lösung gefällte.

Überführung des inaktiven Salzes in das aktive Salz.

In Lösung verändert sich das inaktive Salz selbst nach wochenlangem Stehen nicht. Eine Lösung, die unter bestimmten Bedingungen 30.00 % Silber reduzirte, ergab nachdem sie 3 Wochen im verschlossenen Gefässe aufbewahrt worden war, unter denselben Bedingungen, nur wenig niedrigere Werthe, nämlich:

1. 28.8 % Ag
2. 28.45 % Ag.

Ebenso wenig wird auch durch Fällung von Alkohol das inaktive Salz in das aktive umgewandelt; vielmehr hat die Fällung mit Alkohol weder auf das aktive, noch auf das inaktive Salz irgend welchen Einfluss. Hervorzuheben ist aber, dass auf diese Weise die beiden Salze krystallwasserfrei erhalten werden können; die beiden luftrockenen Fällungen blieben beim Erhitzen auf 150^0 gewichtskonstant. Gegen Silberacetatlösung waren zwar die Lösungen

der beiden Salze etwas weniger reduktionskräftig, als die ursprünglichen Lösungen; doch lässt sich dies vielleicht auf Spuren von Alkohol zurückführen, der, wie *S. L. Bigelow*[1]) gezeigt hat, selbst in grosser Verdünnung bei Oxydationen hemmend wirken kann.

Auch Wechselströme sind nicht im Stande eine Umlagerung zu bewirken, bezw. das inaktive Salz zu aktiviren. 10 ccm $^n/_{20}$ Lösung des inaktiven Salzes wurde bei 22^0 mit 10 ccm Silberacetatlösung versetzt, 30 Minuten stehen gelassen und zufolge der direkten Methode das reduzirte Silber bestimmt; es waren 44.88 % Silber ausgeschieden worden. Nun wurden durch eine $^n/_{20}$ Lösung 20 Minuten bei 25^0 Wechselströme durchgeleitet, die Lösung auf 22^0 abgekühlt, und unter denselben Bedingungen, wie vorher untersucht. Die ausgeschiedene Silbermenge betrug 44.32 %, war also der des ursprünglichen Salzes fast gleich und lässt somit auch nicht die geringste Steigerung der Aktivität erkennen.

In glatter Weise gelingt dagegen die Überführung des inaktiven Salzes in das aktive, wenn man eine wässrige Lösung desselben bei gewöhnlicher Temperatur der Krystallisation überlässt. Das auf diese Art erhaltene aktive Salz kommt in allen seinen Eigenschaften — Aussehen, Krystallwassergehalt, Reduktionsfähigkeit gegen Silber und Bromlösung — dem ursprünglichen aktiven Salze gleich.

Für $Ba(PH_2O_2) + H_2O$	Berechnet	Gefunden
H_2O	6.31 %	1. 6.26 %
		2. 6.19 %
PH_2O_2	45.61 %	45.83 %.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem.

Verhalten der Salze beim Erhitzen.

Eigentümlich verschieden verhalten sich die beiden Salze bei stärkerem Erhitzen. Während sich nämlich das aktive Salz bei 205^0 unter Entwicklung von entzündlichem Phosphorwasserstoff zersetzte, war das inaktive Salz bei dieser Temperatur noch vollständig unverändert und liess erst bei 245^0 durch Auftreten des Geruches nach Phosphorwasserstoff die beginnende Zersetzung erkennen. Diese Erscheinung wurde zwar eingehend untersucht, zumal dieses Verhalten der Salze im Widerspruch steht mit der Beobachtung, dass das aktive Salz beim Erhitzen auf 150^0 inaktiv wird; sie wurde indess durch die nachfolgenden Versuche bestätigt und dürfte wohl nicht mit der Strukturverschiedenheit der Salze zusammenhängen, sondern eher dadurch zu erklären sein, dass das aktive Salz durch Verlust des Krystallwassers poröser und damit infolge seiner grösseren Oberfläche reaktionsfähiger geworden ist. Trotzdem sollen im Folgenden die Resultate angeführt werden, welche die quantitative Verfolgung des Vorgangs ergab.

Die beiden Barytsalze wurden im Trockenkasten nebeneinander auf 205^0 erhitzt; es betrug die durch Zersetzung hervorgerufene

Gewichtsabnahme bei dem aktiven Salz = 3.66 %
bei dem inaktiven Salz = 0.11 %.

Der sich entwickelnde Phosphorwasserstoff verbrannte; die zersetzten Salze zeigten ein gelbliches, unhomogenes Aussehen.

Um die Luft möglichst gleichmässig einwirken zu lassen, wurden kleine Reagenzgläser, die unten ausgezogen und mit einem rechtwinklig gebogenen Rohre verschmolzen waren, mit den auf Glaswolle zerstreuten, pulverisirten Salzen beschickt. Je zwei so beschickte Röhren wurden gleichzeitig im Schwefelsäure- oder Paraffinbad erhitzt, und über dieselben ein langsamer Strom trockener Luft geleitet. Der entweichende Phosphorwasserstoff entzündete sich bei dieser Versuchsanordnung nicht, was wohl auf dessen durch den Luftstrom momentan bewirkte grosse Verdünnung zurückzuführen ist [1].

Temperatur	Gewichtsverlust des aktiven Salzes	Gewichtsverlust des inaktiven Salzes
220°	6.77 %	0.67 %
250°	6.84 %	—
255°	—	—
260°	10.27 %	0.85 %

Bringt man bei dem aktiven Salze den Krystallwassergehalt in Abrechnung, so beträgt die durch Zersetzung verursachte Gewichtsabnahme bei 260°

für aktives Salz = 3.99 %
für inaktives Salz = 0.85 %.

Zeit in Stunden	Temperatur	Gewichtsverlust des aktiven Salzes	Gewichtsverlust des inaktiven Salzes
2	150—155°	6.40 %	0.13 %
2	250—260°	8.10 %	0.31 %
3	250—260°	8.77 %	0.73 %

[1]) Bunsen: Gasometrische Methoden 258.

Gewichtsverlust infolge Zersetzung

bei dem aktiven Salz = 2.80 %
bei dem inaktiven Salz = 0.73 %.

Bei weiterer Steigerung der Temperatur fand auch noch eine weitere Gewichtsabnahme statt, doch wurde dieselbe nicht mehr verfolgt.

Statt Luft wurde bei dem folgenden Versuche Sauerstoff über die Salze geleitet. Hierbei verlor das aktive Salz bei allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf 265° rund 1.6 %, das inaktive Salz war ganz unverändert geblieben, es hatte sogar eine Zunahme von 0.33 %, wohl in Folge von spurenweiser Oxydation erfahren.

Die Zersetzungs-Rückstände wurden in verdünnter Salzsäure aufgelöst, auf 100 ccm aufgefüllt, und aliquote Teile dieser Lösung zur Bestimmung des Gehaltes an unterphosphoriger Säure verwendet. Die Bestimmung ergab gegenüber dem ursprünglichen Gehalte

bei dem aktiven Salze eine Abnahme von 1.79 % an PO_2H_3

bei dem inaktiven Salze eine Abnahme von 0.13 % an PO_2H_3.

Schliesslich wurde der obige Versuch auch im Wasserstoffstrom ausgeführt. Der Gewichtsverlust durch Zersetzung bei 280° betrug danach

bei aktivem Salze 2.45 %
bei inaktivem Salze 0.28 %.

Die folgende Zusammenstellung zeigt das verschiedene Verhalten der beiden Modifikationen des Bariumhypophosphits besonders deutlich. Sämmt-

liche Lösungen wurden mit reinstem Wasser bereitet; zur Untersuchung wurden je 5 ccm n/10 Lösung mit 10 ccm Silberacetat, enthaltend 0.0216 Ag versetzt und 30 Minuten bei 20° in verschlossenen Gefässen stehen gelassen. Die Einwirkung der Laboratoriumsluft wurde ferngehalten, indem sämmtliche Versuche in dem für physikalische Messungen bestimmten Raume ausgeführt wurden. Die angeführten Zahlen bezeichnen in % die nach 30 Minuten durch Reduktion ausgeschiedene Silbermenge, welche nach der direkten Methode bestimmt wurde

Aktives Salz.	Inaktives Salz.
42.50	30.00
41.25	30.00
Alkoholfällung:	
40.83	25.00
39.53	26.39
Lösung nach 3 Wochen langem Stehen:	
40.63	28.80
41.00	28.45
	Aktives Salz bei 150° entwässert:
	28.05
	30.00

Die Tabelle zeigt, dass trotz geringer, durch die Fehler der Methode bedingter Schwankungen, stets ein erheblicher und fast konstant bleibender Unterschied der Reduktionskraft zwischen aktivem und inaktivem Salz besteht, und dass das aktive Salz durch Erhitzen in das inaktive übergeht.

Calciumhypophosphite.

Auch hier konnten ähnliche Erscheinungen, wie bei den Barytsalzen nachgewiesen werden. Die beiden Modifikationen können aus dem käuflichen Calciumhypophosphit dargestellt werden. Das bei gewöhnlicher Temperatur auskrystallisirte Salz bildet monokline Krystalle, die mit den von *Rammelsberg*[1]) gemessenen übereinstimmen. Das aus einer siedenden Lösung gefällte inaktive Salz ist, wie das entsprechende Barytsalz mikrokrystallinisch. Dieselben Modifikationen des Calciumsalzes lassen sich auch nach der von *Kraut*[2]) für die Bereitung von Phosphiten angegebenen Methode erhalten. Die gut vorgekühlte Säure wurde mit Ammoniak nahezu neutralisirt, und dann mit ebenfalls vorgekühlter concentrirter Calciumchloridlösung versetzt. Das ausgefallene Salz wurde durch Umkrystallisation gereinigt; es ist das „aktive“ Salz. Aus dem Filtrat scheidet sich beim raschen Erwärmen über freier Flamme, das inaktive Salz aus. Beide Calciumsalze sind krystallwasserfrei, entsprechen also der Formel $Ca(PH_2O_2)_2$. Ihr Verhalten gegen Silberlösung zeigte dieselben Unterschiede, wie das der Bariumsalze.

Vergleich der Reduktionsfähigkeit der beiden Calciumsalze.

A. In fester Form.

Äquimolekulare Mengen der beiden Salze, welche vorher auf's feinste pulverisirt und durch

[1]) Monatsb. d. Berl. Akad. 1872. 416.
[2]) Annalen d. Chemie 177. 274.

ein gleichmaschiges Netz gebeutelt worden waren, wurden mit überschüssiger methylalkoholischer Silberlösung 30 Minuten in der Schüttelmaschine digerirt. Nachher wurde 5 Minuten ruhig stehen gelassen, so dass sich das unveränderte Salz und das ausgeschiedene Silber absetzen konnte; von der darüber stehenden klaren Flüssigkeit wurden aliquote Teile zur Bestimmung verwendet. Es hatten sich reduzirt

vom aktiven Salz 26.00 % PO_2H_2'
„ inaktiven „ 20.80 % „

Der übrige Teil wurde für eine weitere Stunde in die Schüttelmaschine gebracht und wie vorher verarbeitet. Es waren reduzirt worden:

vom aktiven Salz 92.40 % PO_2H_2'
„ inaktiven „ 81.40 % „

B. In Lösung.

Je 0 05 gr der beiden Salze wurden in 10 ccm Wasser gelöst, mit 10 ccm n/10 Silbernitratlösung versetzt und 10 Minuten der Einwirkung überlassen. Die Bestimmung nach der „indirekten Methode“ ergab:

	Aktives Salz	Inaktives Salz
Bromverbrauch	0.1438	0.15217
Entsprechende Menge PO_2H_2'	0.02919	0.03089
Oxydirtes PO_2H_2'	23.56 %	19.10 %

Magnesiumhypophosphite

können auf dieselbe Weise, wie die Baryt- und Calciumsalze in zwei Modifikationen erhalten werden, wenn man von dem käuflichen Magnesiumhypophosphit ausgeht. Das „aktive“ Salz krystallisirt mit 6 Molekülen Wasser, die es beim Erhitzen auf 180° verliert.

H_2O berechnet: 41.22 %
gefunden: 41.16 % und 41.38 %

Die Krystalle sind nicht, wie *C. F. Rammelsberg* angiebt regulär, sondern nach neueren Untersuchungen von *J. Beckenkamp* tetragonal.

Das inaktive Salz enthält 1 Molekül Krystallwasser, welches es bei 160° abgiebt.

H_2O berechnet 10.46 % gefunden 10.69 %.

Das Verhalten der beiden Salze gegen Bromlösung zeigt, dass die Bezeichnung „aktiv“ und „inaktiv“ auch hier gerechtfertigt ist.

Verhalten gegen Bromlösung.

Äquimolekulare Mengen der Salze, je 0.0247 PH_2O_2 enthaltend wurden, in 50 ccm Wasser gelöst, mit 50 ccm Bromwasser versetzt und nach 5 Minuten das überschüssige Brom in bekannter Weise bestimmt. Es hatten sich oxydirt:

vom aktiven Salz 90.93 % PO_2H_2
„ inaktiven „ 86.44 % „

Wurden dieselben Mengen der Salze in 100 ccm Wasser gelöst, so waren unter sonst gleichen Bedingungen nach 5 Minuten oxydirt:

vom aktiven Salz 86.28 % PO_2H_2
" inaktiven " 83.73 % "

Natriumhypophosphite.

Das Natriumsalz krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in schönen prismatischen Krystallen, welche nach der Bestimmung von *J. Beckenkamp* dem monoklinen System angehören. Es enthält 1 Molekül Krystallwasser, und darf als das „aktive“ bezeichnet werden, im Gegensatz zu dem durch Abdampfen einer Lösung erhaltenen, welches krystallwasserfrei und „inaktiv“ ist, wie das Verhalten gegen Bromlösung zeigt.

Äquimolekulare Mengen der beiden Salze — 0.0306 PO_2H_2' enthaltend — wurden in 10 ccm Wasser gelöst, mit 50 ccm Bromlösung versetzt und nach 3 Minuten die Oxydation unterbrochen. Es waren oxydirt:

beim aktiven Salz 83.60 % PO_2H_2
" inaktiven " 77.55 % "

Lithium-, Kalium-, Rubidiumhypophosphite wurden durch Sättigung von unterphosphoriger Säure mit den entsprechenden Hydroxyden hergestellt. Die in der Kälte erhaltenen Salze waren mikrokrystallinisch und so zerfliesslich, dass sie zu einer näheren Untersuchung ungeeignet waren.

Thallohypophosphit wurde durch Zusammenbringen von berechneten Mengen Bariumhypophosphit und Thallosulfat erhalten. Die Lösung dieses Salzes schwärzte sich nicht nur beim Eindampfen

auf dem Wasserbade, sondern auch, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur der Krystallisation überlassen wurde.

Cobalt-, Nickel-, Zinkhypophosphite wurden lediglich zur krystallographischen Untersuchung dargestellt. Auch bei diesen Salzen erwies sich, ebenso wie bei dem Magnesiumsalz die Litteraturangabe, dass sie reguläre Oktäder bilden, als unrichtig. Die von *J. Beckenkamp* ausgeführten geometrischen, namentlich aber optischen Untersuchungen ergaben vielmehr, dass die Krystalle tetragonale, meist nach der Pyramide zweiter Art verzwillingte Pyramiden von optisch positivem Charakter sind; man darf wohl vermuten, dass auch das Eisensalz, von welchem keine messbaren Krystalle erhalten werden konnten tetragonale Krystalle bildet.

Quecksilberhypophosphite, welche vielleicht ähnliche Verhältnisse aufweisen könnten, wie sie nach *L. Lendle* den Mercuriphosphiten zukommen, waren trotz aller Bemühungen wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht zu erhalten. Die Darstellung wurde sowohl mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd, als auch mit Quecksilberacetat versucht. Bei Zimmertemperatur tritt in beiden Fällen fast momentan Reduktion ein; wenn man die Lösungen auf 15^0 abkühlt, so werden die Salze hierbei zwar als weisse Pulver erhalten, doch scheiden dieselben beim Herausnehmen aus der Kältemischung augenblicklich metallisches Quecksilber ab, so dass eine nähere Untersuchung unmöglich war.

Versuche mit phosphenyligsauren Salzen.

Nach den bei der phosphorigen- und unterphosphorigen Säure gemachten Beobachtungen sollten auch bei den Salzen der phosphenyligen Säure ähnliche Verschiedenheiten nachzuweisen versucht werden. Die nach *A. Michaelis*[1]) dargestellte phosphenylige Säure bildete weisse Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 79 5°, während die Säure nach *A. Michaelis* schon bei etwa 70° schmelzen soll.

Die Säure lässt sich mit Kaliumpermanganat nicht glatt zu Phosphenylsäure oxidiren, da hiebei weit mehr, als die berechnete Menge an Kaliumpermanganat verbraucht wird.

Der höhere Schmelzpunkt ist zweifellos der des reineren Produktes, da die Reinheit der Säure durch Analysen erwiesen wurde.

Berechnet C 50.70 H 4.92

Gefunden C 50.92; 51.07. H 5.08; 4.83.

Zur Darstellung des Bariumsalzes wurde eine Lösung der phosphenyligen Säure bei guter Kühlung mit Barymhydroxyd vorsichtig neutralisirt, filtirt, zum Teil auf dem Wasserbade eingedampft. Die Salze zeigen deutliche krystallinische Struktur, jedoch in ihrem Verhalten gegen Silberlösung keine Verschiedenheit.

Auch die nach *A. Michaelis* und *Panek*[2]) leichter darzustellende tolylphosphinige Säure lieferte identische Bariumsalze, weshalb weitere Versuche mit diesen Salzen unterlassen wurden.

---

[1]) Berl. Ber. XII. 1009.

[2]) Annalen 212, 206.

II.

Zur Kenntnis der Phosphine.

A. Versuche zur Darstellung von Phosphinoxyd. POH_3.

Bekanntlich fehlt in der normalen Reihe der Phosphorverbindungen: PO_4H_3, PO_3H_3, PO_2H_3, POH_3, PH_3, das auf die unterphosphorige Säure folgende Glied POH_3, das als anorganisches Analogon der Trialkylphosphinoxyde, als einfaches Phosphinoxyd, vielleicht aber auch als Analogon des Hydroxylamins, als Phosphoxylamin erscheinen könnte. Die Versuche zur Darstellung dieses Körpers ergaben allerdings ein negatives Resultat, mögen aber trotzdem kurz beschrieben werden.

Die ersten Versuche bezweckten das Phosphin PH_3 direkt zu Phosphinoxyd PH_3O zu oxydiren, was am einfachsten durch Hydroxylamin möglich erschien. Da sich beim Einleiten von Phosphorwasserstoff, in einer wässrigen, und in einer methylalkoholischen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin keine Einwirkung zeigte, so wurde schliesslich Phosphorwasserstoff auf eine Lösung von freiem Hydro-

xylamin in Wasser unter Druck reagiren gelassen. Nach vielen erfolglosen Versuchen erwies sich schliesslich folgende Anordnung als brauchbar: Auf den Boden eines Bombenrohres wurde mit Glasscherben vermengtes Phosphoniumjodid gebracht, welches mit einer Schicht Glaswolle und festem Kali überdeckt wurde. Auf diesem befand sich ein dünnwandiges Reagenzglas mit Kalilauge und einem scharfkantigen Glasstabe. Nun folgte wieder eine Schichte Glaswolle, auf welcher ein zweites kurzes, möglichst weites, dickwandiges Glas mit einer wässrigen Lösung des nach *Brühl*[1]) dargestellten freien Hydroxylamins stand. Nachdem das Bombenrohr zugeschmolzen war, wurde durch leichtes Schütteln das mit Kalilauge gefüllte Reagenzglas mit Hilfe des Glasstabes zertrümmert und so die Entwicklung des Phosphorwasserstoffes eingeleitet, der nun unter Druck auf das Hydroxylamin einwirken musste. Allein obgleich stets ein grösserer Überschuss von Phosphoniumjodid angewendet wurde, zeigte das Reactionsprodukt stets alkalische Reaktion und enthielt unverändertes Hydroxylamin, während sich an den Wandungen der Röhre freier Phosphor ausgeschieden hatte. Selbst nachdem das Bombenrohr mehrere Tage verschlossen geblieben war, war das Hydroxylamin nicht vollständig verschwunden; in dem zur Trockene eingedampften Reaktionsprodukt liess sich Ammoniak und Phosphorsäure nachweisen.

Schliesslich waren auch die Versuche Phosphorwasserstoff mit einer alkoholischen Jodlösung zu

---

[1]) Berl. Ber. XXVI, 2510.

Phosphinoxyd zu oxydiren, erfolglos. Sobald sich die Lösung durch den eingeleiteten Phosphorwasserstoff entfärbt hatte, wurde unterbrochen; in dem Reaktionsprodukt konnte jedoch nur Phosphorsäure nachgewiesen werden.

B. Versuche über Triäthylphosphin.

Die vermutliche Analogie zwischen dem unbekannten Phosphinoxyd und dem bekannten Trialkylphosphinoxyden veranlasste eine nähere Untersuchung der letzteren, um so vielleicht neue Anhaltspunkte für die Darstellung des Phosphinoxydes zu finden. Diese Versuche hatten zwar auch nicht den erhofften Erfolg, ergaben aber einige neue mitteilungswerte Beobachtungen.

Als Versuchsobjekt wurde das relativ am leichtesten darzustellende und beständigste Triäthylphosphin gewählt. Leider wurde das Arbeiten mit demselben weniger durch den durchdringenden Geruch erschwert, als dadurch, dass dasselbe Kopfschmerzen und Schlaflosigkeit verursachte.

Zur D a r s t e l l u n g wurde der von *A. W. Hofmann*[1]) angegebene Apparat verwendet; doch erwies es sich vorteilhaft, zwischen die Retorte, in welcher die Reaktion zwischen Zinkäthyl und Phosphortrichlorid eingeleitet wird, und der doppelt tubulirten Kugelvorlage, einen kleinen Liebig'schen Kühler einzuschalten, um so jeden Verlust des kostbaren Materials zu vermeiden. Die entstehende Doppel-

---

[1]) Annalen 104, 8.

verbindung $2[(C_2H_5)_3P]3ZnCl_2$ wurde anfangs nach *A. W. Hofmann*'s Vorschriften zersetzt, wonach man in die Retorte, in der sich das Doppelsalz befindet, festes Kali bringt und Wasser zutropfen lässt. Die entstehende Reactionswärme genügt wohl, um die freiwerdende Base mit den Wasserdämpfen überzutreiben, doch lässt sich eine bessere Ausbeute erzielen, wenn die Zersetzung durch Einblasen von Wasserdampf durchgeführt wird.

Sowohl das von mir bei zwei verschiedenen Darstellungen erhaltene, als auch das von der chemischen Fabrik E. Merk bezogene Triäthylphosphin, zeigte auffallenderweise deutlich alkalische Reaktion, welche auch dem konstant bei 127° siedenden Produkte anhaften blieb und überhaupt nicht entfernt werden konnte; dennoch scheint diese Reaktion nur von einer geringen Verunreinigung herzurühren, da nach *A. W. Hofmann* das Triäthylphosphin keine alkalische Reaktion besitzt. Sobald die Base der Luft ausgesetzt wird, verschwand die alkalische Reaktion, um einer sauren Platz zu machen, was vielleicht gerade durch dieselbe Verunreinigigung bedingt sein könnte. Diese Erscheinung soll bei dem Triäthylphosphinoxyd näher besprochen werden.

Salzsaures Triäthylphosphin

ist von *A. W. Hofmann* als ein überaus zerfliessliches Salz nur flüchtig erwähnt. Durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung des Phosphins in Chloroform, scheidet es sich als weisse, krystallinische Masse ab, die über Phosphorpentoxyd so gut,

als möglich getrocknet wurde, trotzdem aber zufolge der Analyse wohl noch Wasser zurückhielt.

HCl berechnnt: 23,62 % gefunden: 21.56 %.

Die wässrige Lösung ist geruchlos, reagirt sauer und zeigt zufolge der Leitfähigkeitsbestimmung starke Hydrolyse.

Leitfähigkeit bei 25°.

v	64	128	256	512	1024
μ	106.26	175.67	184.62	187.84	205.47

Das salzsaure Analin zeigt nach *Bredig* [1]) folgende Werte:

μ	106.2	113.7	122.0	131.8	144.0

und ist zufolge der viel kleineren Leitfähigkeit sicher weniger weitgehend hydrolysirt. Triäthylphosphin ist also entschieden schwächer, als die Anilinbasen.

Triäthylphosphinoxyd.

Dieser Körper scheidet sich, wie schon *A. W. Hofmann* angiebt, gegen Ende der Destillation des Triäthylphosphin im Wasserstoffstrom an den Wandungen des Kolbens in fester Form ab, ist aber so hygroskopisch, dass er beim Auseinandernehmen des Apparates, durch Berührung mit Luft sofort zerfliesst, und dann trotz aller Bemühungen nicht wieder in fester Form erhalten werden konnte. Lässt man eine Lösung desselben wochenlang über Phosphorpentoxyd im Exsikkator stehen, so erhält man nur einen Syrup, der auffallenderweise stets deutlich saure Reaktion besass.

---

1) Zeitschr. phys. Chem. XIII, 322.

Überhaupt war es äusserst schwierig ein neutral reagirendes Produkt zu erhalten. Bei Behandlung des später zu besprechenden Triäthylphosphinbromids mit Silberoxyd, hielt die Flüssigkeit hartnäckig Silber zurück und gab selbst, nachdem sie eingedampft und in Wasser wieder aufgenommen worden war, mit Salzsäure einen Niederschlag. Wurde das aus Triäthylphosphin durch freiwillige Oxydation an der Luft erhaltene Oxyd über Bariumoxyd destillirt, und die zwischen 230—240° übergehende Fraktion (der Siedepunkt des Oxydes liegt nach *A. W. Hofmann* bei 243°) aufgefangen, so reagirte auch diese ebenfalls sauer, selbst nachdem sie nochmals der Destillation unterworfen worden war. Dieses Produkt erwies sich auch durch die Leitfähigkeitsbestimmung als unrein. Zu diesem Zwecke wurde zuerst eine Gehaltsbestimmung in der Weise ausgeführt, dass aliquote Teile aus einer wässrigen Lösung herauspipettirt, in einer Platinschale mit Salpetersäure eingedamft, dann mit Kaliumnitrat und Carbonat geschmolzen und hierauf die Phosphorsäure in üblicher Weise bestimmt wurde. Der andere Teil wurde dann entsprechend verdünnt, und zur Bestimmung der Leitfähigkeit bei 25° verwendet.

v	128	256	512	1024
μ	8.38	9.45	10.30	11.25

Diese Zahlen können nur so gedeutet werden, dass das Triäthylphosphinoxyd durch geringe Mengen eines sehr starken Elektrolyten, vielleicht einer Phosphinsäure, verunreinigt ist. Nach diesen Ver-

suchen ist es jedenfalls äusserst schwierig, reines Triäthylphosphinoxyd darzustellen.

Triäthylphosphinsulfid

entsteht als das charakteristischeste Derivat, sehr leicht, wenn man in mit Alkohol verdünnte Base Schwefelblumen einträgt, den ungelöst gebliebenen Schwefel abfiltrirt, und das Lösungsmittel abdunsten lässt, wobei das Sulfid in schön ausgebildeten Prismen vom Schmelzpunkt 94^0 krystallisirt. Die Untersuchung sollte über die Reaktionen dieses Körpers als Sulfid Aufschluss geben. Da das Triäthylphosphin als ein zusammengesetztes Metall bezeichnet wird, sollte hier ein Metallsulfid vorliegen, und mit Schwermetallsalzen, deren Sulfide liefern. Indess bleiben alle diese Reaktionen aus; es entstand niemals, selbst nicht beim Kochen, weder in wässriger, noch in alkoholischer Lösung, Blei-, Silber- oder Quecksilbersulfid. Platinchlorid gab wohl einen gelbrothen Niederschlag, der sich aber in Salpetersäure glatt auflöst, also kein Platinsulfid sein konnte, sondern wohl eine Doppelverbindung darstellt, die ein Analogon der aus salzsauren Triäthylphosphin und Platinchlorid erhaltenen sein dürfte. Eine nähere Untersuchung wurde nicht ausgeführt, ebensowenig geschah dies mit einer durch Quecksilberchloridlösung erhaltenen Fällung, die bei wiederholten Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt und Quecksilbergehalt änderte.

I. 42.24 % II. 38.15 %.

Schwefelkohlenstoffverbindung.

$P(C_2H_5)_3 . CS_2$.

Diese bekannte, kaum lösliche Verbindung soll nur erwähnt werden, um eine in der Litteratur sich vorfindende Angabe zu berichtigen. Diese Verbindung soll sich nämlich beim Erhitzen mit Wasser nach folgender Gleichung zersetzen:

$$4\,P(C_2H_5)_3CS_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,P(C_2H_5)_3S + P(C_2H_5)_3O + P(CH_3)(C_2H_5)_3 . OH + 3\,CS_2.$$

Zunächst ist das Entstehen eines methylirten Triäthylphosphoniumhydrates bei Abwesenheit jeder Methylverbindung wohl kaum möglich; ferner ist ein deutlicher Triäthylphosphingeruch genau wahrnehmbar, auf dessen Bildung in obiger Formulirung keine Rücksicht genommen ist. Somit dürfte dieselbe schwerlich den wirklichen Verlauf der Zersetzung ausdrücken, doch wurde der Vorgang, da er ausser dem Rahmen dieser Arbeit lag, nicht näher untersucht.

Bromverbindungen des Triäthylphosphins.

So leicht sich Triäthylphosphin mit Brom vereinigt, so wenig gelang es, ein analysenreines Produkt zu erhalten. Schon *A. W. Hofmann* giebt keine quantitativen Analysen des einfachsten, in den meisten Lehrbüchern beschriebenen Dibromids $P(C_2H_5)_3Br$. Meist wurden bromärmere Produkte von verschiedener Zusammensetzung und verschiedenem Schmelzpunkt erhalten. Auch sind diese Additionsprodukte überaus zerfliesslich. So wird

nur aus der Chloroformlösung des Triäthylphosphins, auf Zusatz der berechneten Brommenge, direkt ein fester Körper gefällt. Bei Verwendung von Alkohol erhält man nach Verdunsten desselben einen von kleinen Krystallen durchsetzten Syrup, der nicht vollständig fest wird und von anhaftenden Spuren der freien Base nur schwer zu befreien ist. Fügt man dagegen einen Überschuss von Brom zu, so erhält man eine gelbliche Masse, die so enorm zerfliesslich ist, dass sie weder durch Abpressen auf Thon, noch durch Umkrystallisation gereinigt werden konnte.

Trotz der verschiedensten Reaktionsbedingungen d. i. Anwendung verschiedener Lösungsmittel und wechselnder Brommengen, wurde nur ausnahmsweise ein bei etwa 125° schmelzendes Produkt erhalten, dessen Bromgehalt (54.4 % und 53.8 %) dem des Dibromids (57.5 %) annähernd entsprach.

Alle anderen Produkte waren stets viel ärmer an Brom, schmolzen sehr viel höher und stimmen viel eher mit einem Oxybromid $P(C_2H_5)_3{<}^{OH}_{Br}$ (37.38 % Br) überein.

I.	36.72 %	37.46 %	Schmelzpunkt: 215°—235°.
II.	37.52 %	37.42 %	
III.	36.92 %	—	

Die Brombestimmungen wurden teils volumetrisch, durch Zufügen eines Überschusses von Silbernitratlösung und Zurücktitriren mit Rhodanammonium, teils gewichtsanalytisch ausgeführt.

Vermutlich ist der zu geringe Bromgehalt durch Zutritt von Luft oder Feuchtigkeit zum Tri-

äthylphosphin veranlasst, wonach sich z. B. das primär gebildete Dibromid zersetzen könnte nach der Gleichung:

$$P(C_2H_5)_3Br_2 + HOH = HBr + P(C_2H_5)_3{<}^{OH}_{Br.}$$

Allein auch bei möglichsten Ausschluss der Luft wurden nicht erheblich andere Resultate erzielt.

In allen diesen Produkten ist das Brom sofort und total durch Silbernitrat fällbar.

Das oben erwähnte Produkt mit einem Bromgehalt von 53.8 % besitzt eine überaus grosse Leitfähigkeit bei 25 °.

v	64	128	256	512	1024
μ	513.6	535.3	549.5	562.5	565.9

Diese auffallend hohen Werte können nur durch eine äusserst starke Hydrolyse erklärt werden; die Leitfähigkeit ist sogar grösser, als die von 1 Molekül Bromwasserstoff (μ_{64} für HBr = 402).

Die erwähnten Bromide sublimiren unzersetzt, spalten sich also nicht analog dem $As(CH_3)_3Cl_2$ in $(C_2H_5)Br$ und $(C_2H_5)_2PBr$. Auch eine Dissociation in Brom und Phosphin:

$$P(C_2H_5)_3Br_2 \rightarrow P(C_2H_5)_3 + Br_2$$

tritt nicht ein, da sonst die braunroten Bromdämpfe bemerkbar sein müssten.

Durch Natronlauge kann man die Bromide auf den neutralen Punkt titriren, gemäss der Umsetzung zu Triäthylphosphinoxyd nach den Gleichungen:

1. $(C_2H_5)_3PBr_2 + 2\,NaOH = (C_2H_5)_3PO + 2\,NaBr + H_2O$
2. $(C_2H_5)_2PBr_2 + 2\,NaOH = (C_2H_5)_3P + NaBr + NaOBr.$

In der Tat stimmt der auf diese Weise gefundene Bromgehalt mit dem durch Fällung als Bromsilber ermittelten überein. Auffallend war aber, dass bei dem neutralen Punkte sich stets eine Trübung und zugleich eine deutlicher Geruch nach Triäthylphosphin einstellte, dem durch Annahme der zweiten Gleichung Rechnung getragen werden würde; doch sind wohl eher Spuren von Verunreinigungen anzunehmen, die sich bei der Intensität des Phosphingeruches zwar wahrnehmen lassen, aber die Genauigkeit der Analyse nicht beeinflussen.

Triäthylphosphin und Cyanhaloide

die durch Addition von Cyanhaloiden an Triäthylphosphin zu erwartenden Körper von der Formel $(C_2H_5)_3\,P{<}^{CN}_{X}$ hätten sich vielleicht durch besondere Eigentümlichkeiten auszeichnen können.

Wird **Jodcyan** zu einer alkoholischen Lösung der Base zugefügt, so scheidet sich anfangs Jod ab, welches aber nach kurzer Zeit verschwindet. Beim Verdunsten erhält man einen zerfliesslichen Krystallbrei, so dass eine Analyse unmöglich war, und wohl auch überflüssig erschien, da auf keine der bekannten Weisen die Cyangruppe nachgewiesen werden konnte. Sowohl die Rhodaneisen, als auch die Berliner-Blau-Reaktion fielen negativ aus, ebenso die Cyanat-Reaction mit Cobalt-Salzen auf Blomstrands-Blau, die durch Zersetzen mit Natronlauge hätte eintreten müssen.

Bromcyan ergab ebenfalls ein äusserst zerfliessliches Produkt.

Chlorcyan wurde gasförmig in die alkoholische Lösung des Phosphins eingeleitet; die sich in einem Wägegläschen befand, das nach Abdunsten des Alkohols sofort verschlossen werden konnte. Während dem Additionsprodukt $P(C_2H_5)_3CNCl$ ein Gehalt von 19.77 % Cl entspricht, wurden in dem krystallinischen, überaus zerfliesslichen Rückstand nur 13.45 % Cl gefunden. Ein mit Quecksilberchlorid erhaltener Niederschlag ergab 58.07 % Hg, was keiner der möglichen Verbindungen entspricht. Schliesslich wurde noch versucht, eine Verbindung von Triäthylphosphin-Acetylchlorid herzustellen, doch übertraf das erhaltene Produkt die im vorhergehenden genannten an Zerfliesslichkeit, so dass auf eine nähere Untersuchung verzichtet wurde.

Erwähnenswerth erscheint noch, dass die wässrigen Lösungen der vermeintlichen Cyanhalogenverbindungen an sich geruchlos sind, blaues Lakmuspapier intensiv röten und dabei einen deutlichen Geruch nach Triäthylphosphin entwickeln.

Lebenslauf.

Ich, Georg Schick, Sohn des Fabrikanten Ludwig Schick und seiner Ehefrau Emma geb. Morawetz, bin geboren am 17. August 1880 zu Schurz und bin mosaischer Confession. Meine Gymnasialstudien begann ich im Schuljahre 1890—91 am k. k. Staatsgymnasium in Arnau und bestand daselbst am 21. Juni 1898 die Maturitätsprüfung. Im Winter-Semester 1898—99 bezog ich die Universität zu Wien und siedelte im Winter-Semester 1899 - 1900 an die Universität Würzburg über. Hier legte ich auch das Verbandsexamen für Chemiker ab und bearbeitete unter der Leitung des Herrn Professor Dr. A. Hantzsch das voranstehende Thema vom Sommer-Semester 1901 bis Winter-Semester 1902 - 03. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen resp. Praktika der Herren Professoren Hofrat Dr. Lieben, Hofrat Dr. Boltzmann, Dr. L. Gegenbauer, Dr. Herzig, Dr. A. Lampa, Dr. A Weil Ritter v. Weilen in Wien, sowie diejenigen der Herren Professoren Dr. Beckenkamp, Dr. A. Hantzsch, Dr. Ley, Dr. Medicus, Dr. Reitzenstein, Dr. Röntgen, Dr. Seitz, Dr. Schneegans, Dr. Tafel, Dr. Wien, Dr. Wislicenus in Würzburg.